I. Dosage des ions Cu^{2+} en solution

Données :

- Potentiels rédox standard de divers couples à 25°C :

Couple	Cu^{2+}/Cu	Cu^{2+} / Cu^{+}	$I_{2(aq)}$ / I^-	${S_4O_6}^{2-}$ / ${S_2O_3}^{2-}$
E^o (V)	0,34	0,17 V	0,62	0,08

- Produit de solubilité (à 25°C) de l'iodure de cuivre (I) $CuI_{(s)}$: $K_s = 10^{-12}$.
- À 25°C : $\dfrac{RT}{F}\ln x = 0{,}06 \log x$.
- Constante de Faraday : $F = 96\ 485$ C.mol^{-1}

On se propose dans cette partie de doser les ions Cu^{2+} présents dans une solution aqueuse en les faisant réagir avec les ions iodures I^- d'une autre solution.

1) Une réaction entre Cu^{2+} et I^- vous paraît-elle envisageable compte tenu des potentiels rédox standard de Cu^{2+} et I^- ?

2) En fait la réaction est compliquée par l'apparition possible du précipité CuI (iodure de cuivre (I)) par réaction entre l'ion Cu^+ et l'ion I^-. Écrire la demi-équation rédox mettant en jeu le couple $Cu^{2+}/CuI_{(s)}$.

3) Déterminer le potentiel rédox standard associé au couple $Cu^{2+}/CuI_{(s)}$ à 25°C.

Dans la suite on prendra pour valeur numérique de ce potentiel $E^\circ = 0{,}89$ V.

4) Écrire la réaction qui se produit donc lorsque l'on mélange des ions Cu^{2+} et des ions I^- dans une solution solution. Cette réaction produit $CuI_{(s)}$ et I_2. Déterminer sa constante d'équilibre à 25°C.

5) À 20 cm^3 d'une solution d'ions Cu^{2+} de concentration inconnue, on ajoute 50 cm^3 d'une solution d'ions I^- de concentration 0,2 mol.L^{-1}. On suppose I^- en excès par rapport à Cu^{2+}.

On dose ensuite le diiode formé I_2 par une solution de thiosulfate de sodium (Na^+ ; ${S_2O_3}^{2-}$) de concentration $C = 0{,}10$ mol. L^{-1}. Ce dernier dosage nécessite un volume équivalent $V_{\text{éq}} = 18$ cm^3 de thiosulfate.

a) Écrire la réaction entre l'ion thiosulfate et le diiode. Cette réaction peut-elle être considérée comme totale ?

b) Déterminer la concentration de la solution d'ions Cu^{2+}. Vérifier qu'il y avait bien un excès d'ions iodures.

II. Loi d'Ohm. Matériau semi-conducteur

Aucune connaissance sur les matériaux semi-conducteurs n'est requise pour traiter cet exercice.

Données numériques :

- Constante de Boltzmann : $k_B = 1{,}38.10^{-23}$ J.K^{-1}
- Constante d'Avogadro : $N_A = 6{,}02.10^{23}$ mol^{-1}
- Charge élémentaire : $e = 1{,}60.10^{-19}$ C

On considère un matériau conducteur dans lequel les électrons libres sont uniformément répartis dans le volume du matériau. On note n_e le nombre par unité de volume de ces électrons. Les interactions entre les électrons sont négligées et celles entre les électrons et les ions du réseau cristallin sont modélisées par une force de type frottement visqueux subie par chaque électron de masse m selon la relation vectorielle $\overrightarrow{f} = -\dfrac{m}{\tau}\overrightarrow{v}$, où τ est une constante propre au matériau et où $\overrightarrow{v}$ est la vitesse d'un électron dans le référentiel lié au matériau conducteur (supposé galiléen). Un champ électrique $\overrightarrow{E}$ uniforme et permanent est appliqué dans le matériau. On négligera le poids de l'électron devant les autres forces.

1) Quelle est l'unité de τ dans le Système International ? Justifier.

2) En appliquant le principe fondamental de la dynamique à un électron dans le référentiel lié au matériau, montrer que sa vitesse tend vers une valeur constante que l'on précisera en fonction de $\overrightarrow{E}$, m, τ et de la charge élémentaire e.

Comme τ est de l'ordre de 10^{-12} s, le régime transitoire est très court. On suppose donc que la vitesse limite est atteinte quasiment instantanément.

3) En déduire l'expression du vecteur densité de courant électrique $\overrightarrow{j}$ en fonction de e, m, τ, n_e et $\overrightarrow{E}$. Donner alors l'expression de la conductivité électrique γ du matériau, définie par $\overrightarrow{j} = \gamma \overrightarrow{E}$ en fonction des paramètres précédents.

4) Dans le cas du cuivre, chaque atome libère un seul électron qui participera à la conduction électrique. La masse molaire du cuivre est $\mathrm{M_{Cu}} = 63{,}5$ g.mol^{-1}, la densité du cuivre par rapport à l'eau est $d = 8{,}9$ et la masse volumique de l'eau est $\mu_{\text{eau}} = 1{,}0.10^3$ kg.m^{-3}.

Donner l'expression littérale du nombre d'électrons de conduction par unité de volume n_e en fonction de d, $\mathrm{M_{Cu}}$, μ_{eau} et de la constante d'Avogadro N_A. Faire l'application numérique.

Comparer avec la densité électronique du silicium, semi-conducteur très répandu, qui est de l'ordre de 10^{19} cm^{-3} à température ambiante.

5) Un dispositif permet de faire varier la température du silicium. On mesure la conductivité γ du silicium entre 4,2 K (température de liquéfaction de l'hélium) et 12 K. Le tableau de mesures suivant a été relevé :

T (K)	4,2	4,6	5,0	5,4	6,2
γ (S.m^{-1})	1,7.10^{-6}	1,7.10^{-5}	1,1.10^{-4}	5,7.10^{-4}	8,0.10^{-3}

T (K)	7,0	8,0	10,0	12,0
γ (S.m^{-1})	6,1.10^{-2}	0,43	6,7	42

Montrer à l'aide d'une représentation graphique ou d'une régression linéaire, que la conductivité suit une loi du type :

$$\gamma(T) = A \exp\left(-\frac{B}{T}\right)$$

où A et B sont deux constantes. Calculer les valeurs numériques de A et B.

6) Évaluer la conductivité du silicium à 300 K. La comparer à celle du cuivre qui est de l'ordre de $\gamma_{\mathrm{Cu}} = 10^8$ S.m^{-1}.

7) Montrer que la densité électronique n_e des électrons de conduction dans le silicium suit une loi dite de Boltzmann, c'est-à-dire que $n_e = K \exp\left(-\frac{E_s}{k_B T}\right)$ où K est une constante et où k_B est la constante de Boltzmann. On donnera la valeur numérique de la grandeur E_s en électron-volt.